



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb
POR ESPECTROMETRIA DE MASSA ICP-MS E TIMS NO
ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS DAS
FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA**

Dissertação apresentada por:

ETIANA COSTA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Jean Michel Lafon (UFPA)

**BELÉM
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

O48p Oliveira, Etiana Costa
Pontencialidade das análises isotópicas de Pb por espectrometria de massa ICP-MS e TIMS no estudo da proveniência dos azulejos das fachadas históricas de Belém, PA/ Etiana Costa Oliveira; Orientador: Jean Michel Lafon – 2010
110 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Azulejos – Belém (PA). 2. Chumbo – Belém (PA). I. Universidade Federal do Pará. II. Lafon, Jean Michel, *orient.* III. Título.

CDD 20. ed.: 738.6098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**POTENCIALIDADE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS
DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASA ICP-MS E
TIMS NO ESTUDO DA PROVENIÊNCIA DOS AZULEJOS
DAS FACHADAS HISTÓRICAS DE BELÉM, PA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

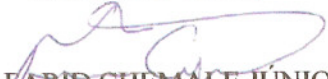
ETIANA COSTA OLIVEIRA

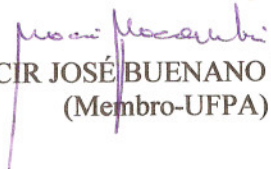
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 13 / 04 / 2010

Banca Examinadora:


Prof. JEAN MICHEL LAFON
(Orientador-UFPA)


Prof. FARID CHEMALE JÚNIOR
(Membro-UnB)


Prof. MOACIR JOSÉ BUENANO MACAMBIRA
(Membro-UFPA)

RESUMO

Desde o século XVIII, fachadas de antigas edificações da cidade de Belém-PA e de outras cidades brasileiras como Salvador, Recife, Rio de Janeiro e São Luís foram revestidas com azulejos de origem principalmente portuguesa e de outros países da Europa Ocidental e hoje constituem um valioso patrimônio histórico. O objetivo principal desta dissertação consistiu em avaliar a potencialidade da aplicação dos isótopos de Pb para auxiliar na identificação da proveniência de azulejos das fachadas de prédios históricos de Belém, através da análise do vidro e sua comparação com as razões isotópicas das fontes em potencial do minério de Pb.

O estudo envolveu uma comparação dos resultados isotópicos, utilizando dois espectrômetros de massa distintos para a determinação da composição isotópica de Pb, um espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) modelo MAT Finnigan 262 e um espectrômetro de massa com fonte plasma (ICP-MS) modelo Thermo-Finnigan Neptune. Foram analisadas 36 amostras de azulejos (23 portugueses, 5 ingleses, 4 franceses e 4 alemães). Em complemento, azulejos provenientes da Cidade de São Luis e de origem desconhecida (1 do século XVII, 4 do século XVIII e 1 do século XIX) foram também analisados. Alguns ensaios foram também realizados em 8 amostras recentes de azulejos fabricados no Brasil para testar a potencialidade do método na identificação de azulejos europeus originais e de réplicas nacionais.

Devido à natureza química e, sobretudo, aos elevados teores de Pb contidos no vidro, um protocolo analítico simples de extração do Pb por lixiviação com ácido fluorídrico foi adotado, sem necessidade de separação química e purificação do Pb por cromatografia de troca iônica. A determinação da composição isotópica de Pb por TIMS e por ICP-MS nas mesmas amostras de azulejo mostrou que, apesar dos resultados isotópicos apresentarem algumas diferenças, as mesmas não interferem na interpretação dos resultados. Entre os diversos diagramas isotópicos de Pb, o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi apontado como sendo o mais adequado para a discussão das assinaturas isotópicas de Pb.

Quando comparados com os campos de assinatura isotópica dos principais depósitos da Europa Ocidental susceptíveis de terem fornecido o Pb do vidro, os resultados isotópicos indicam que não há relação direta entre país de fabricação do azulejo e país de produção do Pb. Praticamente todos os países da Europa Ocidental podem ter fornecido o Pb dos vidros, porém

a Espanha (Vale de Alcudia), a Inglaterra, País de Gales e, provavelmente, a França têm sido os principais fornecedores. O chumbo produzido nos depósitos do Portugal e os depósitos espanhóis da região de Cartagena não foram utilizados na fabricação dos azulejos históricos estudados.

As similaridades de idade e o contexto geológico de formação dos depósitos de Pb da Europa Ocidental traduzem-se por uma sobreposição dos domínios de composições isotópicas de Pb de diversos países o que constitui uma limitação para a distinção da proveniência do Pb, sobretudo no caso da Inglaterra, França Alemanha e Bélgica. Outros fatores que restringem a utilização das assinaturas isotópicas de Pb como indicadores de procedência dos azulejos são a sobreposição de composições isotópicas de Pb de azulejos fabricados em países distintos, as evidências de mistura de Pb proveniente de diversos depósitos na fabricação dos azulejos e a escassez de informações históricas sobre mineração e comércio do Pb na Europa Ocidental. Apesar dessas restrições, esse estudo permitiu evidenciar uma assinatura isotópica homogênea e específica para os azulejos de fabricação mais antiga (anterior ao século XIX). Permitiu também evidenciar a utilização de Pb importado de outros continentes na fabricação de azulejos do Portugal, Inglaterra e Alemanha no final do século XIX e início do século XX, compatível com o declínio da produção de Pb na Europa Ocidental a partir da segunda metade do século XIX. No caso dos azulejos portugueses foi evidenciada certa homogeneidade de assinatura isotópica em função do fabricante assim como uma diferença dessa assinatura isotópica entre os diversos fabricantes. Dessa forma um refinamento do estudo com um acervo maior de amostra poderia tornar a utilização da assinatura isotópica do Pb uma ferramenta proveitosa para auxiliar na identificação da idade e do fabricante de azulejos utilizados em fachadas históricas de cidades brasileiras.

Finalmente, o estudo mostrou que o Pb utilizado para a fabricação de azulejos brasileiros modernos e de réplicas de azulejos das fachadas históricas da cidade de São Luis é proveniente de uma mistura de Pb de depósitos de Estado da Bahia (Boquira e Nova Redenção). A sobreposição da assinatura isotópica de algumas amostras de azulejos brasileiros modernos com o campo dos depósitos de Pb da Europa Ocidental e com alguns azulejos históricos de fabricação européia limita a potencialidade das composições isotópicas do Pb como critérios de distinção entre azulejos modernos e históricos.

ABSTRACT

Since the eighteenth century, frontages of old buildings from the city of Belem and others Brazilian cities like Salvador, Recife, Rio de Janeiro and São Luis, have been covered with tiles imported principally from Portugal and from others countries of Western Europe, constituting and valorous historical patrimony. The purpose of this study is to evaluate the potentiality of Pb isotopes as a tool for the identification of the provenience of the tiles of historical building from Belem by lead isotope analyses of the tile's glaze compared with possible Pb ores deposits sources in Western Europe.

The study included a comparison of Pb isotopic results obtained by Thermo-ionization mass spectrometry (TIMS) and ICP- mass spectrometry (ICP-MS) on a Finnigan MAT 262 mass spectrometer and a Thermo-Finnigan Neptune ICP-MS mass spectrometer, respectively. Pb isotopes were determined on 36 samples of tiles (23 tiles from Portugal, 5 tiles from England, 4 tiles from France, 4 from Germany). Six samples of tile from the city of São Luis an of unknowm origin , including from de seventeen century, 4 from the eighteenth century and from nineteenth century were also investigated. Additionally, Pb isotope analyses were also performed on 8 samples of Brazilian modern tiles to evaluate possible distinction between isotopic signature of original European tiles and national replications. A compilation of isotopic signatures of the main Pb deposits in Western Europe and Brazil was necessary in order to compare the Pb isotope compositions of the deposits and tiles.

According to the chemical composition and, principally, the high Pb contents of the glaze a simple analytical procedure by HF leaching was adopted for Pb extraction of the glaze, without chemical separation and purification by ion-exchange chromatography. The measurements of Pb isotopic composition by TIMS and ICP-MS on the same samples displayed some differences but these differences do not affect the interpretations of the results. The $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram is shown to be the most helpful for the discussion of the Pb isotopic signatures.

When comparing with the field of isotopic signatures of Western Europe deposits as probable source of the Pb of the glazes, isotopic compositions indicate that no direct relationship can be established between the country of fabrication of the tile and the country of production of the Pb. Almost the countries from Western Europe may have furnished glaze's lead. However, Spain (Alcudia Valley), England / Wales and, probably, France have been the main furnishers.

Lead produced by the Portuguese deposits and the Cartagena deposits in Spain were not used for the fabrication of the historical study tiles.

The similarities in age and geological context of the Pb ore deposits from Western Europe provoked an overlap between the Pb isotopes fields from several countries, making difficult to distinguish the Pb provenience, principally for England, France, Germany and Belgium. Others factors like overlapping of the Pb isotopic signatures produced by different countries, evidences of Pb mixing from several deposits used for the tile fabrication and the lack of confident historical informations about Pb mining and trading in Western Europe, also limited the use of Pb isotopic composition from the tile provenience. Despite these limitations, this study permitted to identify a specific and homogeneous Pb isotopic signature for the older tiles, made before the nineteenth century. It has been also possible to point out the utilization of Pb imported from other continents for the fabrication of some Portuguese, English and German tiles at the end of 19th century or the beginning of the 20th century which is in good agreement with the declining of Pb mining in western Europe during the second half of the 19th century. Portuguese tiles displayed a roughly homogeneous Pb isotope signature depending on the furnisher as well as distinct Pb signatures from furnisher to another one. Then a refining of the study on the base of a larger set of European tiles would possibly be able to be used as a helpful tool for determination of the age and maker of the tiles covering the frontage of historical buildings in Brazil.

Finally, this study indicated that Pb used for the fabrication of modern Brazilian tiles and replications of historical tiles of the city of São Luis came from a mixture of Pb from the State of Bahia (Boqueira and Nova Redenção deposits). The overlapping of some of the Brazilian modern samples with the field of Western Europe lead deposits and with some of the historical tiles from Western Europe restrain the capability for Pb isotope signature to be employed for distinction between modern and historical tiles.